

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KOMATSU, Hiroshi  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: November 6, 2003  
Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR  
FORMING RELIEF PATTERN, AND ELECTRONIC  
COMPONENT  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

November 6, 2003

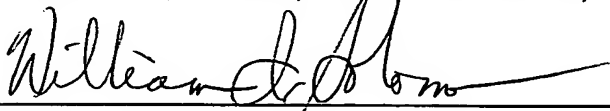
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant hereby claims the right of priority based on Japanese Patent Application Nos. 2002-322700, and 2003-011888, on filed November 6, 2002, and January 21, 2003, respectively.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 2 1 日  
Date of Application:

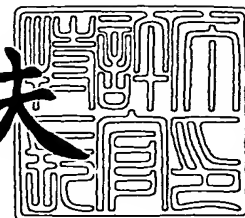
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 8 8 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 1 1 8 8 8 ]

出      願      人                      日 立 化 成 デ ュ ポ ン マ イ ク ロ シ ス テ ム ズ 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 8 3 9 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 PHKA-14483

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/027  
C08G 73/10  
C08G 73/22  
C08K 5/28  
C08K 5/5455

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 小松 博

【特許出願人】

【識別番号】 398008295

【氏名又は名称】 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-322700

【出願日】 平成14年11月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

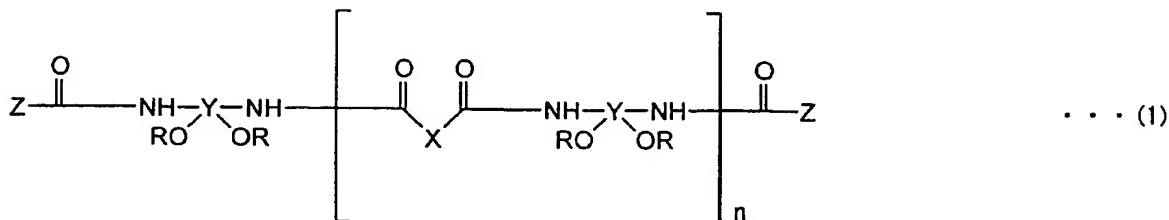
【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱感光性樹脂組成物、レリーフパターンの製造方法及び電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記の一般式 (1)

【化 1】



(式中 X は 2 価の有機基、Y は 4 価の有機基、Z は反応性不飽和結合を有さない環式化合物基、R は水素又は 1 価の有機基、n は 2 ～ 500 で重合体の繰り返し単位数を表す整数を示す。) に示される耐熱性重合体、

(B) 光反応性化合物、

(C) 溶媒、

を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記耐熱性重合体の有する前記有機基 X 及び／又は Y が芳香族基であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記耐熱性重合体の有する環式化合物基 Z が脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記耐熱性重合体の有する環式化合物基 Z が炭素数 3 若しくは 4 の脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、前記乾燥後の感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造方法。

【請求項 6】 層間絶縁膜層と表面保護膜層とを少なくとも有してなる電子

デバイスを有する電子部品において、前記層間絶縁膜層及び／又は表面保護膜層が請求項 1 から 4 のいずれか一つの前記感光性樹脂組成物から形成された樹脂膜であることを特徴とする電子部品。

【請求項 7】 前記樹脂膜が請求項 5 に記載の製造方法によりパターン化されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱感光性樹脂組成物に関し、特に耐熱感光性材料として、半導体デバイスなどの表面保護膜、層間絶縁膜などとして適用可能な耐熱性重合体となる感光性樹脂組成物、及びこの組成物を用いたレリーフパターンの製造方法、並びに電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体工業にあつては、従来、層間絶縁膜材料には、無機材料が用いられていたが、近年、この層間絶縁膜材料にポリイミド樹脂などのような耐熱性に優れた有機物が、その特性を活かして使用されてきている。

【0003】

しかし、半導体集積回路やプリント基板上の回路パターン形成は、基材表面へのレジスト層の成膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐に亘る工程を経てパターン形成が行われることから、露光及び現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料としてそのまま残して用いることができる耐熱感光材料の開発が望まれている。そうした要求に対して、最近では半導体製造プロセス短縮のために、レジストに用いる構成樹脂として、樹脂自体に感光性を付与し、塗布、露光、現像により容易にパターン形成が可能となる、感光性ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールが主流となりつつある。従来の感光性ポリイミドは有機溶媒を現像液とし、露光部を不溶化するネガ型が主流であり、例えばポリイミド前駆体の酸官能基に対し、感光基を有する化合物を付加もしくは混合する方法（下記特許文献 1 を参照）な

どが光架橋反応によりコントラストを作り出すネガ型の感光性ポリイミドとして提案されている。

#### 【0004】

一方最近では材料コストや環境保全の点からアルカリ水溶液現像の要求が高まって来ている。これまでの技術として、感光剤をナフトキノンジアジド化合物として、酸官能基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体をベース樹脂にしたもの（下記特許文献2を参照）などが提案されている。

#### 【0005】

またポジ型では重合体が低分子量であることに加え、ネガ型のように加工プロセス中に架橋などにより分子量を増すことがないので、露光・現像により得られたレリーフパターンは、硬化過程の加熱により融解してしまうことがある。これらを補うために、重合体末端にC=C二重結合を持つ架橋基を導入することが提案されている（下記の特許文献3及び4を参照）。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開昭54-109828号公報

##### 【特許文献2】

特公平1-46862号公報

##### 【特許文献3】

特開平11-109620号公報

##### 【特許文献4】

特開平11-143070号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

こうした感光剤をナフトキノンジアジド化合物として、酸官能基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体をベース樹脂にした感光性樹脂では現像特性に重点が置かれており、そのため溶解性を高めるべく低い分子量にて重合体を作成している。しかしながら、低い分子量の重合体は、硬化しても十分な機械特性が得られないため、従来の感光性樹脂材料には、樹脂としての望ましい特性が失われてし

まうという問題があった。

# 【0008】

また、前記のポジ型感光性樹脂材料においては、C=C二重結合は暗反応により重合する可能性があり、それによって経時による粘度変化が起こるため、保存安定性が悪く、例えば樹脂特性、塗布特性などの初期特性や感光特性を維持することが困難であるという問題があった。

# 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記事情に鑑み鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物のベースポリマーの末端基に、反応性不飽和結合を有さない環状構造を有する化合物基を導入することにより、現像特性を損なうことなく、所要の硬化樹脂性質を持たせることができ、かつ保存安定性を高めることができることを見出した。

# 【0010】

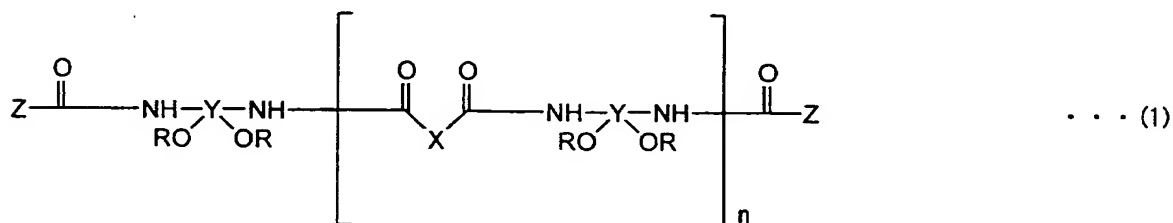
本発明は、感光性樹脂組成物のベースポリマーの末端基に、反応性不飽和結合を有さない環状構造を有する化合物基を導入することにより、優れた硬化樹脂性質を持ち、かつ保存安定性を高めるに至る耐熱性重合体組成物と、前記樹脂組成物を使用したレリーフパターンの製造方法、及び前記パターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品を提供するものである。

# 【0011】

すなわち本発明は、以下の通りである。

[1] (A) 下記の一般式(1)

【化2】



(式中Xは2価の有機基、Yは4価の有機基、Zは反応性不飽和結合を有さない環式化合物基、Rは水素又は1価の有機基、nは2～500で重合体の繰り返し



単位数を表す整数を示す。) に示される耐熱性重合体、

(B) 光反応性化合物、

(C) 溶媒、

を含有してなる感光性樹脂組成物。

[2] 前記耐熱性重合体の有する前記有機基 X 及び／又は Y が芳香族基であることを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記耐熱性重合体の有する環式化合物基 Z が脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 前記耐熱性重合体の有する環式化合物基 Z が炭素数 3 若しくは 4 の脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とする [1] から [3] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] [1] から [4] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、前記乾燥後の感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含むパターンの製造方法。

[6] 層間絶縁膜層と表面保護膜層とを少なくとも有してなる電子デバイスを有する電子部品において、前記層間絶縁膜層及び／又は表面保護膜層が [1] から [4] のいずれかの前記感光性樹脂組成物から形成された樹脂膜であることを特徴とする電子部品。

[7] 前記樹脂膜が [5] に記載の製造方法によりパターン化されていることを特徴とする [6] に記載の電子部品。

#### 【0012】

[1] に記載の発明は、(A) 前記の一般式 (1) に示される耐熱性重合体、(B) 光反応性化合物、(C) 溶媒を含有してなる感光性樹脂組成物に関し、また本発明は、従来の感光性樹脂組成物の現像特性と同程度の特性を維持しつつ、保存安定性を高めた耐熱感光性樹脂組成物を与えるものである。

#### 【0013】

[2] に記載の発明は、前記の一般式 (1) に示される耐熱性重合体の有する前記有機基 X 及び／又は Y が芳香族基であることを特徴とし、[3] に記載の発

明は、前記の一般式（１）に示される耐熱性重合体の有する環式化合物基 Z が脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とし、〔４〕に記載の発明は、前記の環式化合物基 Z が炭素数 3 もしくは 4 の脂肪族環状構造を有する化合物基であることを特徴とする感光性樹脂組成物に関し、「２」から〔４〕に記載の発明は、〔１〕に記載の発明の効果を奏し、さらに優れた硬化膜特性を持たせるものである。

#### 【0014】

〔５〕に記載の発明は、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の発明の効果を奏する耐熱感光性樹脂組成物を使用したパターンの製造方法に関し、〔６〕及び〔７〕に記載の発明は、層間絶縁膜層と表面保護膜層とを少なくとも有してなる電子デバイスを有する電子部品において、前記層間絶縁膜層及び／又は表面保護膜層が〔１〕から〔４〕のいずれかの前記感光性樹脂組成物から形成された感光性樹脂組成物膜であることを特徴とする電子デバイスを有する電子部品に関する。前記電子部品において、前記樹脂膜は前記パターン製造方法によってパターン化されていてもよい。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、（Ａ）前記の一般式（１）に示される耐熱性重合体、（Ｂ）光反応性化合物、（Ｃ）溶媒を必須成分とする。

#### 【0016】

本発明における前記耐熱性重合体（Ａ）は、例えばジカルボン酸とビスアミノフェノール類などのジヒドロキシジアミンとから得られる、前記の一般式（１）で示されるポリベンゾオキサゾール前駆体である。

#### 【0017】

一般式（１）中の X は 2 価の有機基であり、直鎖、分岐鎖、環状構造を有する脂肪族基あるいは芳香族基である。また、その主鎖上に置換基を有していてもよい。脂肪族基ではアルキル鎖、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロオクチル環、その他ビシクロ環等の置換基が挙げられ、それらは骨格に酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル

、アミドなどを含んでいてもよい。また、芳香族基ではベンゼン環、ナフタレン環等の置換基が挙げられる。これらもその主鎖上に置換基を有していてもよく、酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子を含んでいてもよい。また酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル、アミドなどにより結合されていてもよい。

#### 【0018】

一般式(1)の耐熱性重合体を合成するには、例えば前記有機基Xを有するジカルボン酸を用いた方法が一般的に知られている。前記有機基Xを有するジカルボン酸化合物として、例えば、脂肪族としては公知のものとして、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、ブチルマロン酸、スクシン酸、グルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、イタコン酸、マレイン酸、テトラフルオロマレイン酸、ジグリコール酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、3, 3-テトラメチレングルタル酸、ショウノウ酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、5-ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸、フェニルマロン酸、ベンジルマロン酸、1, 2-フェニレンジオキシ二酢酸、1, 3-フェニレン二酢酸、1, 4-フェニレン二酢酸、2, 2-イミノ二安息香酸などが挙げられる。

#### 【0019】

また前記有機基Xを有するジカルボン酸化合物としては、芳香族である方が耐熱性の点から好ましい。例えば公知の芳香族ジカルボン酸化合物としては、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、2-フルオロフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニルジカルボン酸、パーフルオロスベリン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-オキシジフェニルジカルボン酸、5-ニトロイソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等など挙げられる。これら公知のジカルボン酸は単独で

又は2種以上を組み合わせて使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

#### 【0020】

一般式(1)中のYは4価の有機基であり、直鎖、分岐鎖、環状構造を有する脂肪族基あるいは芳香族基である。また、その主鎖上に置換基を有していてもよい。脂肪族基ではアルキル鎖、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロオクチル環、その他ビシクロ環等の置換基が挙げられ、それらは骨格に酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル、アミドなどを含んでいてもよい。また、芳香族基ではベンゼン環、ナフタレン環等の置換基が挙げられる。これらもその主鎖上に置換基を有していてもよく、酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子を含んでいてもよい。また酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル、アミドなどにより結合されていてもよい。これはその主鎖上に置換基を有していてもよく、それらは骨格に酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル、アミドなどを含んでいてもよい。

#### 【0021】

前記有機基Yを有する化合物としては、芳香族である方が現像液特性や耐熱性の点から好ましく、一般式(1)の耐熱性重合体を合成するには、例えば前記有機基Yを有するビスアミノフェノールを用いた方法が一般的である。Yとして用いられるビスアミノフェノール化合物としては例えば公知のものとして、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらのビスアミノフェノールは単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

#### 【0022】

前記の一般式(1)中のZは反応性不飽和結合を有さない環式化合物基であり、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シ

クロヘキシルメチル、シクロヘキセニル、ノルボルニル、ノルボルネニル、アダマンチル、2-メチルシクロプロペニル、1-ヒドロキシ-1-シクロプロピル、1-カルボキシ-1-シクロプロピル、1-カルボキシ-1-シクロブチル、フェニル、2-フェニル-1-シクロプロピル、1-フェニル-1-シクロプロピル、1-フェニル-1-シクロペンチル、1-ベンゾシクロブテニル等が挙げられる。

#### 【0023】

前記反応性不飽和結合を有さない環式化合物基のうち、前記有機基Zは、脂肪族環式化合物基が好ましく、さらに炭素数3もしくは4の脂肪族環状構造を有する環式化合物基がさらに優れた硬化樹脂性質が得られる点で好ましい。例えばシクロプロピル、シクロブチル、2-フェニル-1-シクロプロピル、1-フェニル-1-シクロプロピル、1-ベンゾシクロブテニル、2-メチルシクロプロペニル、1-ヒドロキシ-1-シクロプロピル、1-カルボキシ-1-シクロプロピル、1-カルボキシ-1-シクロブチル等が挙げられる。

#### 【0024】

また、前記の一般式(1)のRに官能基を導入することで、現像液に対する溶解性の制御、および/または光反応を利用したパターン加工も可能である。また、これら官能基を部分的に導入することでアルカリ可溶性の程度を制御することもできる。

#### 【0025】

前記官能基Rは、エーテル結合もしくはエステル結合を介して導入することができる。Rとしては骨格に酸素、硫黄、窒素、珪素などからなるヘテロ原子もしくは有機基、例えばケトン、エステル、アミドなどを含んでもよい。

#### 【0026】

溶解性を良好に制御する上で好ましいものは、前記官能基Rに導入する官能基に含有される炭素数が1~15までのものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキセニル、ノルボルニル、ノルボルネニル、アダマンチル、ベン

ジル、p-ニトロベンジル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエトキシメチル、テトラヒドロピラニル、エトキシテトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、2-トリメチルシリルエトキシメチル、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、3-オキシシクロヘキシル、9-フルオレニルメチル、メチルチオメチルなどがある。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

#### 【0027】

一般式(1)の耐熱性重合体は、その分子量が重量平均分子量で、80,000から5,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン換算することにより測定することができる。

#### 【0028】

一般式(1)の耐熱性重合体(A)は、例えばY部を有するジアミノ化合物に対し、X部を有するジカルボン酸から誘導される活性エステル化合物を有機溶剤下にて反応させることで合成することができる。例えば酸ハライド化合物とジアミノ化合物との脱酸ハロゲン反応を利用した合成方法が挙げられる。

#### 【0029】

前記耐熱性重合体(A)を合成する場合、Y部を有するジアミノ化合物が該重合体末端に位置するように、Xを有するジカルボン酸とYを有するジアミノ化合物の当量比率を $X/Y < 1$ とするのが望ましく、好ましくはその比率が $0.6 < X/Y < 0.98$ の範囲にあるとよい。

#### 【0030】

一般式(1)の耐熱性重合体(A)は、Zを導入したY部を有するジアミノ化合物を用いて合成することができる。一般式(1)中のZの導入はY部を有する化合物に対し、Zを含有する活性エステル化合物を有機溶剤下にて反応させることでアミド結合を介してZを導入することができる。例えば酸ハライド化合物、酸無水物などによる方法が挙げられる。

#### 【0031】

この際Zの導入率は、対応する活性エステル化合物の当量を変えることで制御

できる。その当量はYに対して0.5～40モル%の範囲が好ましい。

#### 【0032】

前記官能基Rは、エーテル結合もしくはエステル結合を介して導入することができる。導入の方法としてはRを置換基とするハロゲン化合物もしくは酸ハライド化合物との脱酸ハロゲン反応を利用した付加反応、もしくはビニルエーテルとの付加反応などが挙げられる。

#### 【0033】

本発明において、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体(A)は、例えば、Polymer Letter., Vol. 2, pp655-659 (1964)に示されているように、ジカルボン酸クロライドやジカルボン酸ブロマイド等のジカルボン酸ジハライドと、ジヒドロキシジアミンとを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロゲン酸触媒の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。ジカルボン酸ジクロリドは、ジカルボン酸と塩化チオニルを反応させて得ることができる。

#### 【0034】

本発明に使用される前記の光反応性化合物(B)は、光に反応して酸を発生する感光剤であり、発生した酸により樹脂組成物の光の照射部分のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。前記感光剤としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、ここに挙げられた化合物に限らず、光により酸を発生する化合物であれば使用できる。

#### 【0035】

前記o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

## 【0036】

前記  $\alpha$ -キノンジアジドスルホニルクロリド類と反応させる化合物としては感光特性の点からヒドロキシ化合物が好ましく、前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノール A、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシー-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

## 【0037】

また、前記アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などとしては、例えばベンゼンジアゾニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-ナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、p-ニトロベンジル-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、4-メトキシ- $\alpha$ -[[[ (4-メチルフェニル)スルホニル]オキシ]イミノ]ベンゼンアセトニトリル、2-(2'-フリルエテニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが使用できる。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

## 【0038】

これらの感光剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用される。感光剤の使用量は前記耐熱性重合体成分(A) 100重量部に対して、通常1種類につ



き、0.1～40重量%、組み合わせる場合は合計で0.1～40重量%とされる。より好ましくは1～20重量部の範囲で配合すると良い。

#### 【0039】

本発明における溶媒（C）としては、例えばガンマブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-アセチル-ε-カプロラクタム等の極性溶媒が好ましく、その他、これらの極性溶媒以外に、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上を組み合わせて使用される。ただし、本発明の感光性樹脂組成物を溶解するものであれば特にその種類を限定するものではない。

#### 【0040】

本発明の感光性樹脂組成物には、上記必須成分以外に、シリコン基板に対する接着性増強剤としてシランカップリング剤や前記の一般式（1）式中のY部にジアミノシロキサンをベース重合体に変性して使用することができる。

#### 【0041】

前記シランカップリング剤としては、シリコン基板に対する反応性の点からアルコキシシラン類が好ましく、例えばビニルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラ

ン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N-ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)ピロール、ウレイドプロピルトリメトキシシラン、(3-トリエトキシシリルプロピル)-tert-ブチルカルバメート、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、(フルフリルオキシメチル)トリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0042】

また、感光性樹脂膜のコントラストを高める目的で溶解促進剤を使用することができる。前記溶解促進剤としては例えば酸性官能基を含有する化合物が挙げられる。前記酸性官能基としてはフェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基が好ましい。前記溶解促進剤としては、例えばメチレンビスフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)、4,4'-オキシビスフェノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、5,5'-(1-メチルエチリデン)ビス(1,1'-(ビフェニル)-2-オール)、4,4,4'-エチリジントリスフェノール、2,6-ビス((2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル)-4-メチルフェノール、4,4'-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、(2-ヒドロキシ-5-メチル)-1,3-ベンゼンジメチロール、3,3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール)、サリチル酸、マロン酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、マレイン酸、ジグリコール酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、3,3-テトラメチレングルタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-オキシジフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、等が挙げられる。これらの溶解促進剤は、単独で又は二種類以上を組み合

わせて使用される。また、目的に応じて溶解阻害剤、安定剤などを配合してもよい。

#### 【0043】

本発明の感光性樹脂組成物は、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエーハ、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、溶剤を適度に加熱乾燥することにより粘着性のない塗膜とすることができ、この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射する露光処理を行う。照射する活性光線又は化学線としては、超高圧水銀灯を用いるコンタクト／プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、i線ステッパ、g線ステッパ、その他の紫外線、可視光源や、X線、電子線を用いることができる。この後、必要に応じて露光後加熱（PEB；post exposure bake）処理を行い、現像を行う。露光部を現像液で溶解除去することにより所望のポジパターンを得る。

#### 【0044】

現像液としてはアルカリ水溶液が用いられ、例えば苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、コリン等の水酸化四級アンモニウム、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液が用いられる。現像後は必要に応じて水又は貧溶媒でリンスが行われる。例えばリンス液としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水等が用いられる。

#### 【0045】

これにより得られたパターンを加熱することにより、感光剤と溶媒を除去した安定な高耐熱性ポリイミドパターンを得る。

#### 【0046】

この時の加熱温度は、150～500℃とすることが好ましく、200～400℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、150℃未満であると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、500℃を超えると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。

## 【0047】

また、この時の加熱時間は、0.05～10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満であると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、10時間を超えると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。

## 【0048】

本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板などの電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜層や層間絶縁膜層、多層配線板の層間絶縁膜層などの形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜層や層間絶縁膜層を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

## 【0049】

本発明の電子部品の一例である半導体装置製造工程の一例を以下に説明する。

## 【0050】

図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1において、回路素子を有するSi基板などの半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜などの保護膜2などで被覆され、露出した回路素子上に第一導体層3が形成されている。前記半導体基板1上にスピコート法などで層間絶縁膜層4が形成される（工程（a））。

## 【0051】

次に塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜層4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜層4が露出する様に窓6Aが設けられている（工程（b））。

## 【0052】

前記窓6Aから露出した層間絶縁膜層4は、酸素、四フッ化炭素などのガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあげられている。ついで窓6Bから露出した第一導体層3を腐食することなく、感光性樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層5が完全に除去される（工程（c））。

## 【0053】

さらに公知の写真食刻技術を用いて、第二導体層 7 を形成させ、第一導体層 3 との電氣的接続が完全に行われる（工程（d））。3 層以上の多層配線構造を形成する場合には、前記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

## 【0054】

次に表面保護膜層 8 が形成される。この図 1 の例では、この表面保護膜層 8 を前記感光性樹脂組成物をスピンコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓 6 C を形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して樹脂膜とする。この樹脂膜は、導体層を外部からの応力、 $\alpha$  線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、前記例において、層間絶縁膜層 4 を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

## 【0055】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

## 〔合成例 1〕

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドンと 25.8 g (0.1 mol) の 4, 4'-オキシビス（カルボキシフェニル）の溶液を 0℃ に冷却し、23.8 g (0.2 mol) の塩化チオニルを滴下し、滴下後 30 分間攪拌して、反応溶液 A-1 を得た。次いで別の攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドンと 40.3 g (0.11 mol) の 2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン及び 1.58 g (0.02 mol) のピリジンの溶液を 0℃ に冷却し、これに 2.09 g (0.02 mol) の塩化シクロプロパンカルボニルを滴下し、滴下後室温下で 30 分間攪拌した。さらに 15.82 g (0.2 mol) のピリジンを添加し、0℃ に冷却した後、先ほど得られた反応溶液 A-1 を 30 分間かけて滴下し、室温で 30 分間攪拌した。この反応混合物を 2.0 リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて

洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-1を得た。このポリマーの重量平均分子量は25600、分散は1.90であった。

#### 【0056】

##### [合成例2]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N-メチルピロリドンと40.3g (0.11mol)の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの溶液に2.24g (0.02mol)の1,2-シクロプロパンジカルボン酸無水物を添加し、その後40℃で2時間、ついで室温で一昼夜攪拌した。これに15.82g (0.2mol)のピリジンを添加し、0℃に冷却した後、先ほど得られた反応溶液A-1を30分間かけて滴下し、室温で30分間攪拌した。この反応混合物を2.0リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-2を得た。このポリマーの重量平均分子量は24500、分散は1.82であった。

#### 【0057】

##### [合成例3]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N-メチルピロリドンと40.3g (0.11mol)の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの溶液に2.37g (0.02mol)の塩化シクロブタンカルボニルを添加し、その後40℃で2時間、ついで室温で一昼夜攪拌した。これに15.82g (0.2mol)のピリジンを添加し、0℃に冷却した後、先ほど得られた反応溶液A-1を30分間かけて滴下し、室温で30分間攪拌した。この反応混合物を2.0リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-3を

得た。このポリマーの重量平均分子量は 23300、分散は 1.64 であった。

#### 【0058】

##### [合成例 4]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドンと 40.3 g (0.11 mol) の 2,2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン及び 1.58 g (0.02 mol) のピリジンの溶液を 0℃ に冷却し、これに 1.81 g (0.02 mol) の塩化アクリロイルを滴下し、滴下後室温下で 30 分間攪拌した。さらに 15.82 g (0.2 mol) のピリジンを添加し、0℃ に冷却した後、先ほど得られた反応溶液 A-1 を 30 分間かけて滴下し、室温で 30 分間攪拌した。この反応混合物を 2.0 リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が 1.0 重量% より少なくなるまで減圧乾燥してポリマー P-4 を得た。このポリマーの重量平均分子量は 22700、分散は 1.62 であった。

#### 【0059】

##### [合成例 5]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドンと 40.3 g (0.11 mol) の 2,2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの溶液に 1.96 g (0.02 mol) の無水マレイン酸を添加し、その後 40℃ で 2 時間、ついで室温下で一昼夜攪拌した。これに 15.82 g (0.2 mol) のピリジンを添加し、0℃ に冷却した後、先ほど得られた反応溶液 A-1 を 30 分間かけて滴下し、室温で 30 分間攪拌した。この反応混合物を 2.0 リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が 1.0 重量% より少なくなるまで減圧乾燥してポリマー P-5 を得た。このポリマーの重量平均分子量は 25100、分散は 1.68 であった。

#### 【0060】

## [合成例 6]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 30.6 g (0.1 mol) のトリス (4-ヒドロキシフェニル) エタンと 74.4 g (0.29 mol) のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドおよび 150 g のジオキサンの溶液に対し、30.4 g (0.3 mol) のトリエチルアミンを冷却下で滴下反応させた。この反応混合物をろ過し、ろ液を 2.0 リットルのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルター上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が 1.0 重量% より少なくなるまで減圧乾燥してオルトキノンジアジド化合物 B-1 を得た。

## 【0061】

## [実施例 1]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた三口フラスコに合成例 1 で得られた P-1 100 g と  $\gamma$ -ブチロラクトン 140 g を攪拌混合し溶解させた後、さらに合成例 6 で得られた化合物 B-1 10.0 g を加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液を 5 インチシリコンウエハ上にスピンコートした後に乾燥して、 $5.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$  の塗膜を形成した後、I 線ステッパを用いパターンマスクし、露光量を  $200 \sim 1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  とし、露光した。これを 1 時間遮光箱内にて放置した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 2.38% 水溶液を用いてパドル現像し、ついで純水でリンスしたところ、現像後の残存膜厚率 85%、露光量  $480 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の条件で、パターン底部に現像残さのない良好なレリーフパターンが得られた。また、この溶液を 5 インチシリコンウエハ上にスピンコートした後に乾燥して  $18.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$  の塗膜を形成した後、コンタクトアライナーを用いパターンマスクし、 $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の露光量にて露光した。これを 1 時間遮光箱内にて放置した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 2.38% 水溶液を用いてパドル現像して  $10 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$  の短冊状のパターンを得た。このウエハを窒素置換されたオープンにて  $320^\circ\text{C}$  1 時間硬化ベークし、 $10.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$  の硬化膜を得た。フッ酸水溶液を用い、短冊状の薄膜をシリコンウ



エハより剥離し、乾燥した後、オートグラフを用い引張強度を測定した。この結果引張強度は135 MPaとなった。また、この溶液を室温下で1ヶ月放置し、放置後の粘度をE型回転式粘度計で測定したところ、初期時と比較した粘度の経時変化率は1.2%増加したのみであった。

#### 【0062】

##### [実施例2]

P-1の代わりにP-2を100 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、現像後の残存膜厚率83%、露光量500 mJ/cm<sup>2</sup>の条件で、パターン底部に現像残さのない良好なレリーフパターンが得られた。一方、硬化膜の引張強度は142 MPaであった。また、実施例1と同様に粘度の経時変化を測定したところ、その変化率は2%増加したのみであった。

#### 【0063】

##### [実施例3]

P-1の代わりにP-3を100 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、現像後の残存膜厚率87%、露光量520 mJ/cm<sup>2</sup>の条件で、パターン底部に現像残さのない良好なレリーフパターンが得られた。一方、硬化膜の引張強度は136 MPaであった。また、実施例1と同様に粘度の経時変化を測定したところ、その変化率は0.5%増加したのみであった。

#### 【0064】

##### [比較例1]

P-1の代わりにP-4を100 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、現像後の残存膜厚率87%、露光量540 mJ/cm<sup>2</sup>の条件で、パターン底部に現像残さのない良好なレリーフパターンが得られた。一方、硬化膜の引張強度は133 MPaであった。また、実施例1と同様に粘度の経時変化を測定したところ、その変化率は85%も増加しており、所望の塗布膜厚の形成が不可能であった。

#### 【0065】

## 〔比較例 2〕

P-1 の代わりに P-5 を 100 g 用い、それ以外は、実施例 1 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、現像後の残存膜厚率 86%、露光量 500 mJ/cm<sup>2</sup> の条件で、パターン底部に現像残さのない良好なレリーフパターンが得られた。一方、硬化膜の引張強度は 127 MPa であった。また、実施例 1 と同様に粘度の経時変化を測定しようとしたが、ゲル状物となっており、測定不能であった。

## 【0066】

## 【発明の効果】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 前記の一般式(1)で示される重合体、(B) 光反応性化合物、(C) 溶媒を含有してなることを特徴としている。したがって、本発明によれば、前記感光性樹脂組成物は優れた硬化樹脂性質を持ち、かつ保存安定性を高めるに至るという効果を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

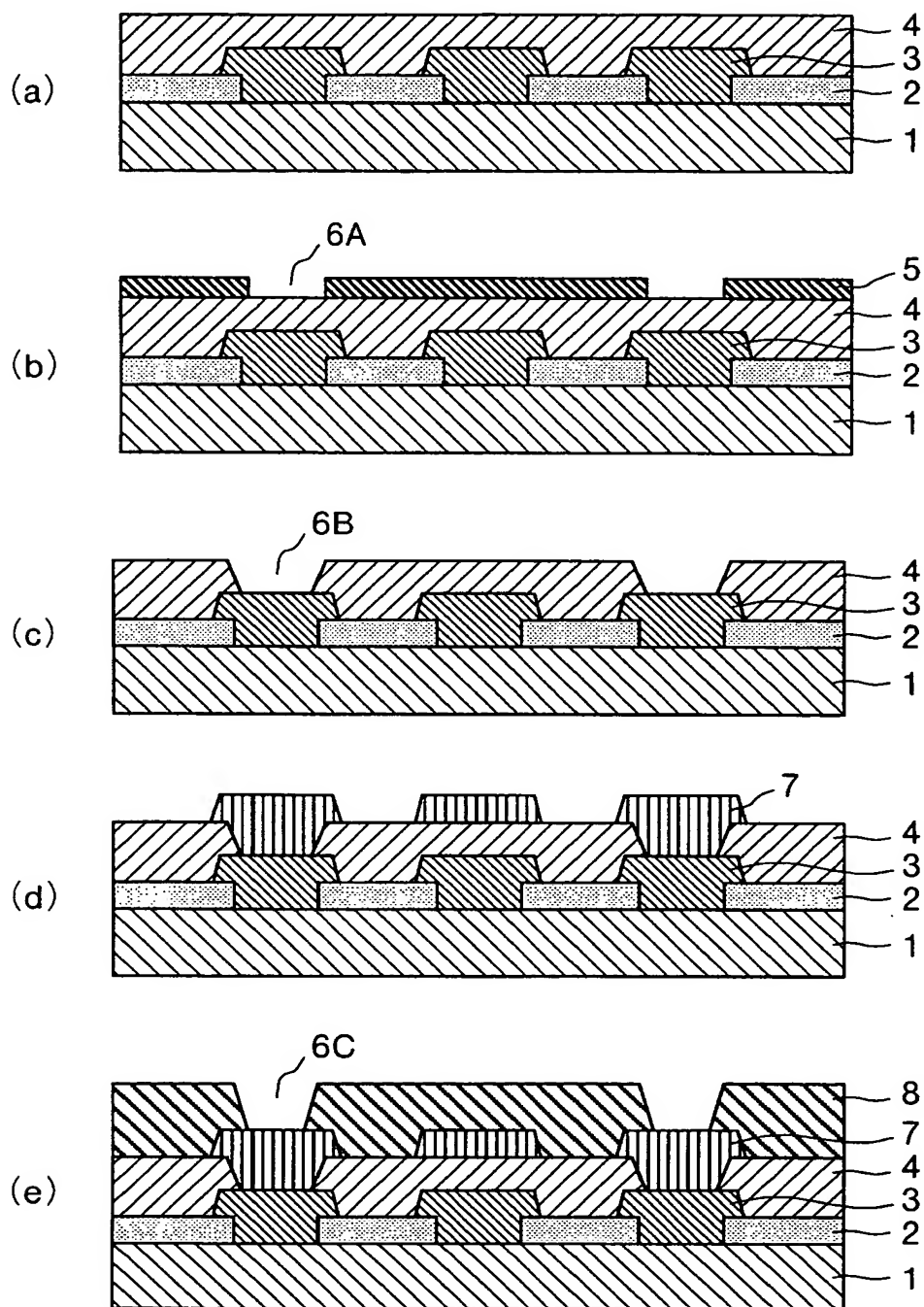
多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

## 【符号の説明】

- 1…半導体基板
- 2…保護膜
- 3…第一導体層
- 4…層間絶縁膜層
- 5…感光樹脂層

【書類名】 図面

【図 1】



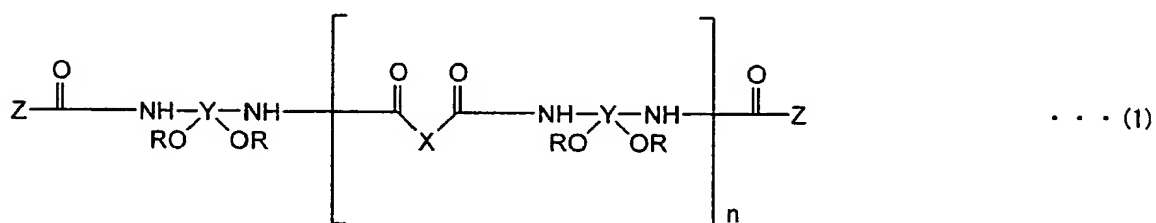
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイスなどの表面保護膜、層間絶縁層などに好適な耐熱性重合体となる耐熱感光性組成物において、良好な硬化膜物性と高い保存安定性を実現するとともに、その耐熱感光性樹脂組成物を使用したレリーフパターンの製造方法、及び前記レリーフパターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品を提供する。

【解決手段】 (A) 一般式(1)に示される耐熱性重合体と、(B) 光反応性化合物と、(C) 溶媒とを含有してなる組成物を、感光性樹脂組成物として用いる。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2003-011888

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[398008295]

- |          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 1月28日           |
| [変更理由]   | 新規登録                  |
| 住 所      | 東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号     |
| 氏 名      | 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社 |
|          |                       |
| 2. 変更年月日 | 2003年 7月31日           |
| [変更理由]   | 住所変更                  |
| 住 所      | 東京都文京区小石川一丁目4番1号      |
| 氏 名      | 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社 |